云 南 植 物 研 究 1991；13 (3)：341—343
Acta Botanica Yunnanica

钟膜白头翁的一个新三萜皂甙*

李兴从 王德祖 武素功 杨崇仁**

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204)

摘要 从钟膜白头翁（*Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig）的根中分到 1 个新的三萜皂甙，命名为白头翁甙(pulsatiloside)D，其结构经光谱分析和化学方法证明为常春藤皂甙元-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→2）-β-D-半乳吡喃糖甙。

关键词 钟膜白头翁；毛茛科；三萜皂甙；常春藤皂甙元；白头翁甙 D

A NEW TRITERPENOID SAPONIN FROM PULSATILLA CAMPANELLA

LI Xing-Cong, WANG De-Zu, WU Su-Gong, YANG Chong-Ren

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract A new triterpenoid saponin named pulsatiloside D was isolated from the roots of *Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig. Its structure was established to be hederagenin-3-O-β-D-glucopyranosyl(1→ 2)-β-D-galactopyranoside by chemical and spectral methods.

Key words *Pulsatilla campanella;* Ranunculaceae; Triterpenoid saponin; Hederagenin; Pulsatiloside D

“白头翁”是著名的传统中药，用于治疗阿米巴痢疾和阴道滴虫等疾病，毛茛科白头翁属的多种植物皆可用作“白头翁”入药[1]。为了提供这类植物用药的科学依据以及寻找新的活性成分，我们研究了产于新疆喀喇昆仑山的钟膜白头翁（*Pulsatilla campanella* Fisch. ex Regel et Rilig）的化学成分。前文[2]报道了白头翁甙（pulsatiloside）A(4), B(9), C(5)以及 6 个已知皂甙 leontosides A(1), B(3), C(8), calcoside D(2) caulosides D(6), F(7)的分离和结构鉴定；其中白头翁甙 C 经查证与 Kizu 等从 *Hedera nepalensis* 中得到的 HN-saponin H[3]和 Dubios 等从 *Cussonia barteri* 中得到的 cussonoside A[4]为同一化合物。本文报道另一新的三萜皂甙白头翁甙 D（11）的分离和结构鉴定。

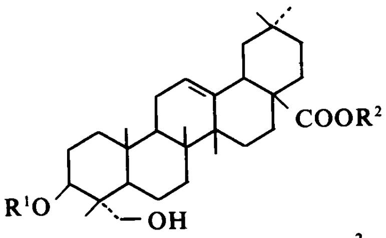
白头翁甙 D 的薄层酸水解实验[5]显示 D-葡萄糖和 D-半乳糖的存在，甙元部分

1990年11月收稿，1991年1月定稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通信联系人。

检出常春藤皂甙元（10）；FDMS给出分子量为$C_{42}H_{68}O_{14}$；乙酰化物的EIMS出现末端六碳糖的特征碎片峰[m／z 331]。白头翁甙D的^{1}H NMR显示两个β构型的糖的端基质子信号[δ 5.046(1H, d, J＝7.6Hz), 5.297(1H, d, J＝7.1 Hz)]；^{13}C NMR表明它是常春藤皂甙元3位连接糖基的1个二糖甙，糖基部分可以清楚地观察到一组末端β–D–葡萄吡喃糖基的信号以及一组内侧β–D–半乳吡喃糖基的信号，后者的C–2向低场位移至δ 82.6，这与文献[6,7]报道的2–O–β–D–半乳吡喃糖甙的位移效应是一致的。据此推定葡萄糖连接在半乳糖的2位。因此，白头翁D的结构鉴定为常春藤皂甙元–3–O–β–D–葡萄吡喃糖基（1→2）–β–D–半乳吡喃糖甙。



	R^1	R^2
1	–ara	–H
2	–ara(2–1) glc	–H
3	–ara(4–1) glc	–H
4	–ara(2–1) glc (4–1) glc	–H
5	–H	–glc(6–1) glc(4–1) rha
6	–ara	–glc(6–1) glc(4–1) rha
7	–ara(2–1) glc	–glc(6–1) glc(4–1) rha
8	–ara(4–1) glc	–glc(6–1) glc(4–1) rha
9	–ara(2–1) glc (4–1) glc	–glc(6–1) glc(4–1) rha
10	–H	–H
11	–gal(2–1) glc	–H

ara:α–D–arabinopyranosyl; glc:β–D–glucopyranosyl
gal:β–D–galactopyranosyl; rha:α–L–rhamnopyranosyl

实验部分

熔点未经校正，核磁共振仪为Bruker AM–400型，pyridine–d作溶剂，TMS作内标；质谱仪为Finnigan–4510型(EIMS)，加速电压为20eV。

1.提取和分离

钟膜白头翁的干根0.75 kg（夏渝先生采自新疆喀喇昆仑山的明太沟，海拔4100–4200 m）用MeOH抽提，MeOH提取物混悬于H_2O中，依次用Et_2O和水饱和的n–BuOH萃取，所得n–BuOH提取物为粗皂甙组分。该粗皂甙经硅胶柱层析，$CHCl_3$–MeOH–H_2O(50:10:1→10:10:1)梯度洗脱，其中40：10：1洗脱下的1个流分再次用薄层硅胶H分离，$CHCl_3$–MeOH–H_2O(30:10:1)洗脱，得到白头翁甙D（11）(35 mg; 0.0047%)。

2.鉴定

白头翁甙D（11）：白色粉末，mp 272–275℃，$[\alpha]_D^{27}$+54.7°(pyridine; c 0.102). FDMS m／z: 819[M($C_{42}H_{68}O_{14}$)+Na]$^+$. EIMS（乙酰化物）m／z: 331 [glc(Ac)$_4$]$^+$. ^{1}H NMR: δ 0.906, 0.936, 1.003, 1.016, 1.097, 1.219 (3H each, s, 6×Me), 5.046(1H, d, J＝7.6

Hz, anomeric H−1), 5.297(1H, d, J＝7.1 Hz, anomeric H−1′), 5.475(1H, br s, H−12). ^{13}C NMR：甙元部分 δ 38.8(t, C−1), 26.0(t, C−2), 83.1(d, C−3), 43.5(s, C−4), 48.2(d, C−5), 18.4(t, C−6), 33.0(t, C−7), 39.9(s, C−8), 48.5(d, C−9), 37.0(s, C−10), 23.8(t, C−11), 122.6(d, C−12), 144.9(s, C−13), 42.3(s, C−14), 28.4(t, C−15), 23.8(t, C−16), 46.5(s, C−17), 42.1(d, C−18), 46.7(t, C−19), 31.0(s, C−20), 34.3(t, C−21), 33.3(t, C−22), 65.6(t, C−23), 13.4(q, C−24),16.1(q, C−25), 17.5(q, C−26), 26.2(q, C−27), 180.2(s, C−28), 33.3(q, C−29), 23.8(q, C−30)；糖基部分 galactosyl(C−1 to C−6)：δ 104.1(d), 82.6(d), 76.5(d), 70.0(d), 76.6(d), 62.2(t)；glucosyl(C−1 to C−6)：δ 106.0(d), 75.6(d), 78.1(d), 71.3(d), 78.2(d), 62.5(t).

3.白头翁甙 D（11）的薄层酸水解实验〔5〕

把点上样品的高效薄层板在 HCl 蒸气中水解 50min，然后用 iso−PrOH−1／30 M H_3BO_3(85:15)展开，苯氨−邻苯二甲酸盐显色，检出 D−葡萄糖（Rf 0.62)和 D−半乳糖(Rf 0.60).水解后的薄板用 $CHCl_3$−MeOH(50:1)展开，10%H_2SO_4 显色，检出常春藤皂甙元。

4.白头翁甙 D（11）的乙酰化反应

取白头翁甙 D 约 3 mg，加 AC_2O−pyridine (1:1)0.1 ml，室温放置 48 h，N_2 吹干，进行 EIMS 分析。

致谢 本室仪器组测定 EIMS 和 NMR，日本涌永公司中央研究所的松浦广道博士测定 FDMS，本所民族植物室的李炳钧先生测定$[\alpha]_D$。

参考文献

1 江苏新医学院编．中药大词典．上海：上海人民出版社，1977：704

2 Li X C, Wang D Z, Yang C R, et al. Triterpenoid saponins from *Pulsatilla campanella*. *Phytochemistry* 1990; **29**(2): 595.

3 Kizu H, Kitayama S, Nakatani F, et al. Studies on Nepalese crude drugs. Ⅲ. Studies of *Hedera nepalensis* K. Koch. *Chem Pharm Bull* 1985; **33**(8): 3324

4 Dubios M A, Ilyas M, Wagner H. Cussonosides A and B, two triterpenesaponins from *Cussonia barteri*. *Planta Med* 1986; **52** (1): 80.

5 Ding Y, Yang C R. Steroidal saponins from a cultivated form of *Agave sisalana*. *Phytochemistry* 1989; **28**(10): 2787.

6 Hostettmann K, Hostettmann−Kaldas M, Nakanishi K. Molluscicidal saponins from *Cornus florida*. *Helv Chim Acta* 1978; **61**: 1990.

7 Nakano K, Yamasaki T, Takaishi Y, et al. The Steroidal glycosides from the caudex of *Yucca gloriosa*. *Phytochemistry* 1989; **28**(4): 1215